

Journal of Organometallic Chemistry, 172 (1979) 341–348
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

η^3 -ALLYL-CARBONYL-VANADIUM-KOMPLEXE MIT LIGANDEN DES TYPES $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1, 3, 4$)

UWE FRANKE und ERWIN WEISS *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. Januar 1979)

Summary

Preparation and properties of $(\eta^3\text{-allyl})\text{V}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ($\text{L}_2 = \text{bis}(\text{diphenylphosphino})\text{methane}$ (dppm) or $1,3\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{propane}$ (dppm) and $(\eta^3\text{-allyl})\text{V}(\text{CO})_4\text{L}_2$ compounds ($\text{L}_2 = 1,4\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{butane}$ (dppb)) are reported. The ring size of the chelate ligand has a pronounced effect upon the stability of the compounds.

Zusammenfassung

Es wird über Darstellung und Eigenschaften von den Verbindungen $(\eta^3\text{-Allyl})\text{V}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ($\text{L}_2 = \text{Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{methan}$ (dppm) oder $1,3\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{propan}$ (dppm) und $(\eta^3\text{-Allyl})\text{V}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ($\text{L}_2 = 1,4\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{butan}$ (dppb) berichtet. Die Ringgröße des Chelat-Liganden hat einen deutlichen Einfluss auf die Stabilität der Verbindungen.

Einleitung

Die Darstellung von disubstituierten η^3 -Allyl-carbonyl-vanadium-Komplexen des Typs $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_2\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{V}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{L}_2 = \text{dppe}$, arphos, diars; dppe = $1,2\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ethan}$, arphos = $1\text{-Diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethan}$, diars = $o\text{-Phenylen-bis}(\text{dimethylarsin})$) gelang uns kürzlich durch Umsetzung von $[\text{R}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ und Allylhalogeniden in THF [1,2]. Reines $[\eta^3\text{-3,3-(CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3]\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$ konnte auch durch Reaktion von $\text{HV}(\text{CO})_4\text{arphos}$ mit Isopren gewonnen werden. Die Umsetzung von $\text{HV}(\text{CO})_4\text{dppm}$ mit Isopren ergab dagegen ein Isomerengemisch, das nicht aufgetrennt werden konnte [3].

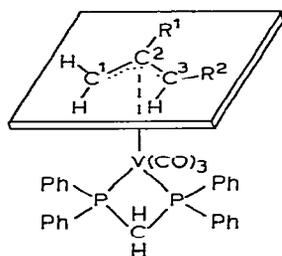
Wir berichten nun über die Synthese von η^3 -Allyl-carbonyl-vanadium-Komplexen mit den Liganden dppm, dppm und dppb sowie über Versuche zur Dar-

stellung von Komplexen mit dppfe (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen). Dabei ergeben sich Zusammenhänge zwischen der Stabilität der Komplexe und der Ringgröße der Chelatsysteme.

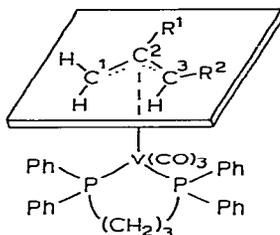
Präparative Ergebnisse

Ersetzt man in $(\eta^3\text{-Allyl})\text{V}(\text{CO})_3\text{L}_2$ -Komplexen ($\text{L}_2 = \text{dppe}$, arphos, diars) den Fünfring-Chelat-Liganden durch dppm, so ist wegen der im Vierring grösseren Ringspannung eine Stabilitätsabnahme zu erwarten.

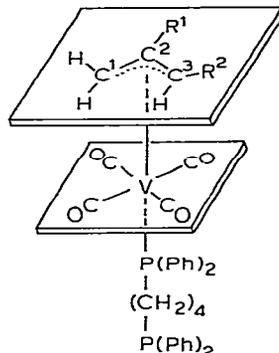
I–III, die analog zu den bereits bekannten dppe-, arphos- und diars-Komplexen [1,2] entsprechend Gl. 1 bei 0 bis -5°C (UV-Bestrahlung) innerhalb von 30–45 min in Ausbeuten von 28–63% entstehen, zeigen jedoch in ihren



- (I) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$
 (II) $\text{R}_1 = \text{CH}_3; \text{R}_2 = \text{H}$
 (III) $\text{R}_1 = \text{H}; \text{R}_2 = \text{CH}_3$

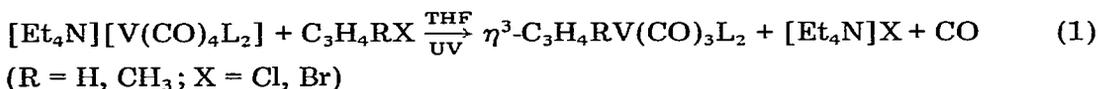


- (IV) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$
 (V) $\text{R}_1 = \text{CH}_3; \text{R}_2 = \text{H}$
 (VI) $\text{R}_1 = \text{H}; \text{R}_2 = \text{CH}_3$



- (VII) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$
 (VIII) $\text{R}_1 = \text{CH}_3; \text{R}_2 = \text{H}$
 (IX) $\text{R}_1 = \text{H}; \text{R}_2 = \text{CH}_3$

Eigenschaften nur geringfügige Unterschiede zu den Fünfring-Komplexen (Ausnahme II, dessen Zersetzungsbereich mit $75 - 78^\circ\text{C}$ deutlich niedriger ist also bei analogen Verbindungen).



Demgegenüber sind η^3 -Allyl-Verbindungen mit Sechsring-Chelatsystemen wesentlich stärker temperatur- und sauerstoffempfindlich. Die dppp-Komplexe IV–VI (Reaktionstemperatur: 0 bis -5°C ; Ausbeuten: 27–68%) zersetzen sich bereits ab 75 (IV), 69 (V) bzw. 63°C (VI). Die Ursache für diese Stabilitätsabnahme liegt vermutlich in den sterischen Verhältnissen begründet, denn der bei dppp-Komplexen aufgeweitete P–V–P-Winkel bewirkt eine für den Allyl-Liganden ungünstigere Stellung der geräumigen Phenylgruppen als in dppm- oder dppe-Verbindungen.

Bei der Darstellung von V wurde ein rotes Öl erhalten, das laut IR-Spektrum neben V noch $(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_4\text{dppp}$ (dppp nur über ein P-Atom koordiniert) enthielt. Dieses sehr thermolabile Produkt zersetzte sich bei weiteren Operationen und konnte nicht isoliert werden. Es bildete sich aus dem neben $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppp}]$ als Verunreinigung vorliegenden $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{dppp}]$ und Methallylchlorid.

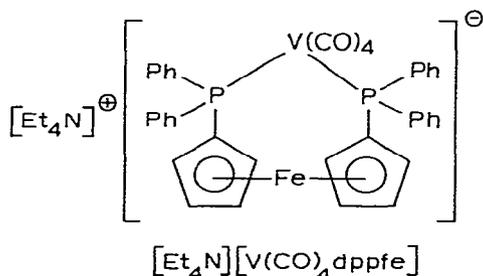
Allylfreie Verbindungen des Typs $V(CO)_4L_2$ ($L_2 = dppm, dppp$) wurden hier nicht beobachtet (vergl. [1,2]).

$[Et_4N][V(CO)_4dppb]$ reagiert mit Allylhalogeniden nicht zu identifizierbaren Produkten. Die photochemische Reaktion eines 1/1 Gemisches von $[Et_4N][V(CO)_5dppb]$ und $[Et_4N][V(CO)_4dppb]$ mit Allylhalogenid in THF bei $-10^\circ C$ verläuft unter schneller Rotfärbung der Lösung und starker CO-Entwicklung. Man isoliert nicht die erwarteten $(\eta^3\text{-Allyl})V(CO)_3dppb$ -Komplexe, sondern die Monosubstitutionsprodukte VII–IX in Ausbeuten vom 49–60%. Diese sind erheblich thermolabiler und oxidationsempfindlicher als I–VI. VII ist pyrophor und wurde wegen seiner Labilität nur spektroskopisch untersucht.

Bei den genannten Reaktionen werden sowohl $[Et_4N][V(CO)_5dppb]$ als auch $[Et_4N][V(CO)_4dppb]$ vollständig verbraucht. Somit reagiert vermutlich auch $[Et_4N][V(CO)_4dppb]$ unter Bildung der gesuchten Chelatkomplexe, die sich jedoch bei den vorherrschenden Reaktionsbedingungen unter Freisetzung von dppb sofort wieder zersetzen.

Dass Siebenring-Chelatsysteme bei Vanadiumcarbonylen möglich sind, beweist die Existenz des stabilen $[V(CO)_4dppb]^-$. Die Substitution einer CO-Gruppe in diesem Ion durch den voluminöseren Allyl-Liganden gelingt aus sterischen Gründen nicht mehr. Deshalb bilden sich bevorzugt die Monosubstitutionsprodukt VII–IX. Diese Tendenz ist bereits bei den dppp-Komplexen IV–VI zu beobachten, in denen dppp sowohl als zwei- als auch als einzähniger Ligand auftritt.

η^3 -Allyl-carbonyl-vanadium-Komplexe mit einem Achtring-Chelatsystem sollten noch instabiler sein als die entsprechenden Siebenring-Verbindungen. Dies bestätigte sich bei Einsatz des Diphosphins $dppfe = 1,1'$ -Bis(diphenylphosphino)ferrocen, das formal als Achtring-Chelatbildner fungieren kann. Über das Komplexbildungsverhalten von dppfe [4] ist nur wenig bekannt. Im $Pt(dppfe)Cl_2$ [5] wirkt dieses Ferrocenderivat als zweizähniger Ligand, im $Mo(N_2)_2(dppe)(dppfe)$ [6] wird es dagegen nur über ein P-Atom koordiniert. Mit $[Et_4N][V(CO)_6]$ reagierte dppfe analog zu anderen Diphosphinen unter Substitution von ein bis zwei CO-Gruppen. Dabei entstanden $[Et_4N][V(CO)_5dppfe]$ und $[Et_4N][V(CO)_4dppfe]$ im Verhältnis 1/3. Beide Verbindungen können mittels Allylhalogeniden nicht weiter zu den entsprechenden η^3 -Allyl-Komplexen umgesetzt werden.



1H -NMR-Spektren

Die 1H -NMR-Spektren (Tab. 1) wurden in C_6D_6 bei 270 MHz (Bruker WH 270, TMS als interner Standard) aufgenommen. In Fig. 1 findet sich die

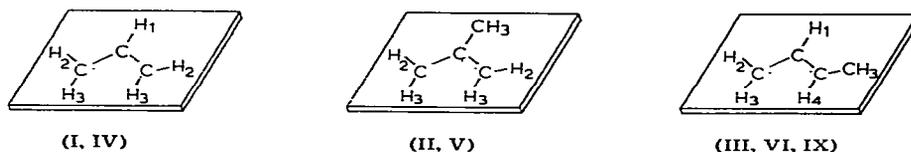


Fig. 1. Bezeichnung der Protonen in den η^3 -Allyl-Liganden.

Bezeichnung der Protonen. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von substituierten η^3 -Allyl-carbonyl-vanadium-Komplexen wurden bereits ausführlicher diskutiert [1,2]. Daher beschränken sich die folgenden Ausführungen auf einige speziellere Aspekte.

Im Spektrum des unkomplexierten dppm beobachtet man für die CH_2 -Protonen (Arbeitsfrequenz 90 MHz) ein Triplet bei δ 2.78 ppm mit $^2J(\text{PH})$ 1.9 Hz. Bei der Komplexierung wird diese Signal deutlich zu niedrigerem Feld verschoben (Tab. 1), während für dppe eine geringfügige Verschiebung zu höherem Feld gefunden wurde [1]. Diese Entschirmung liegt in der für dppm-Vierring-Komplexe höheren Ringspannung begründet [7,9,19]. Brisdon [11] fand für η^3 -Allyl-Mo(CO)₂Cl(dppm)-Verbindungen zwei nicht äquivalente CH_2 -Protonen, woraus auf einen fixierten Chelatliganden geschlossen werden kann. In I–III sind diese Protonen wegen rascher Ringinversion [12] scheinbar äquivalent und erscheinen als Triplet mit $J(\text{PH})$ 9 Hz. In den dppp-Komplexen IV–VI zeigen die sechs Methylenprotonen breite, unstrukturierte Resonanzen der rel. Intensität 6 zwischen 2.10–2.16 ppm; im Spektrum von IX erhält man drei breite Signale bei 1.41, 1.51 und 1.80 ppm der rel. Intensität 8 für die Methylenprotonen des dppb-Liganden.

Analog zu den bereits bekannten dppe- und arphos-Komplexen [1,2] koppeln die P-Atom des dppm- bzw. dppp-Liganden nur mit den *syn*-Protonen H_2 .

Während das H_2 -Proton eines (η^3 -3- $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$)-Liganden in dppe-, dppm- und dppp-Komplexen wegen Kopplung mit H_1 und zwei P-Atomen jeweils zu einem Doppeltriplett bzw. Dreifachdublett (III) aufgespalten wird, beobachteten wir in arphos-Komplexen wegen Kopplung mit nur einem P-Atom Doppeldubletts, die als scheinbare Triplets auftreten [2]. Da in IX der dppb-Ligand nur über ein P-Atom koordiniert ist, ergibt sich auch in diesem Komplex für H_2 ein scheinbares Triplet (J_{12} 6.1 Hz, J_{P2} 5.8 Hz). Bei Einstrahlung auf die H_1 -Frequenz vereinfacht sich dieses Signal zu einem Dublett mit der Aufspaltung J_{P2} .

Die in 3-Stellung substituierten Verbindungen III, VI und IX liegen wiederum als reine *syn*-Isomere vor (vergl. [1,2]).

Experimentelles

Alle Operationen erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Bei Photolysereaktionen wurde eine 125 Watt-UV-Hg-Hochdrucklampe verwendet.

Zur Darstellung der Ausgangsverbindungen

[Et_4N][V(CO)₄dppm], [Et_4N][V(CO)₄dppp] und [Et_4N][V(CO)₄dppb] wurden nach einer Vorschrift von Rehder et al. [7], [Et_4N][V(CO)₄dppfe] ana-

log dazu dargestellt. Das für die Darstellung von VII–IX benötigte $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{dppb}]$ konnte nicht rein isoliert werden. Verkürzt man die Bestrahlungszeit von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ mit dppb um die Hälfte und leitet keinen N_2 -Strom durch die Reaktionslösung, so entsteht nicht reines $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppb}]$, sondern eine 1/1-Mischung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{dppb}]$ und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppb}]$. Diese Mischung wurde wie üblich aufgearbeitet, jedoch nicht umkristallisiert.

Bei der Umsetzung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ mit dppfe (UV, THF) entsteht eine orangefarbene Mischung (3/1) von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppfe}]$ und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{dppfe}]$. Durch fraktionierte Kristallisation erhielten wir reines $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppfe}]$ in einer Ausbeute von 66%.

$\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (cm^{-1}):

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppfe}]$	1895m	1785vs	1730s (in KBrO)
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{dppfe}]$	1962m	1860m	1790s (in KBr)
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{dppb}]$	1960m	1855vs	1818s (in THF)

Darstellung der Komplexe I–IV

η^3 -Allyl[bis(diphenylphosphino)methan]tricarbonyl-vanadium, $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3\text{dppm}$, (I).

η^3 -2-Methyl-allyl[bis(diphenylphosphino)methan]tricarbonyl-vanadium, $(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{dppm}$, (II).

η^3 -Methyl-allyl[bis(diphenylphosphino)methan]tricarbonyl-vanadium, $(\eta^3\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{dppm}$, (III).

η^3 -Allyl[1,3-bis(diphenylphosphino)propan]tricarbonyl-vanadium, $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3\text{dppp}$, (IV).

η^3 -2-Methyl-allyl[1,3-bis(diphenylphosphino)propan]tricarbonyl-vanadium, $(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{dppp}$, (V).

η^3 -3-Methyl-allyl[1,3-bis(diphenylphosphino)propan]tricarbonyl-vanadium, $(\eta^3\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{dppp}$, (VI).

Die Darstellung von I und IV mit Allylchlorid, II und V mit Methallylchlorid sowie III und VI mit Crotylchlorid oder 3-Chlor-1-buten erfolgte nach dem gleichen Verfahren. Stellvertretend sei hier die Synthese von I beschrieben.

Eine Lösung von 430 mg (0.64 mmol) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppm}]$ in 100 ml THF und 5 ml Allylchlorid (0.06 mol) werden bei -5°C unter Rühren mit UV-Licht 40 min lang bestrahlt. Nach Filtrieren und Eindampfen der tiefroten Reaktionslösung nimmt man I mit 50 ml Ether auf, filtriert erneut, engt ein und versetzt mit n-Hexan. Bei -40°C kristallisiert rotes I. Umkristallisation aus THF/Hexan ergibt 100 mg (0.18 mmol) = 28% Ausbeute.

Bei der Darstellung von V fiel ein rotes Öl an, dessen IR-Spektrum neben V noch das Monosubstitutionsprodukt $(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_4\text{dppp}$ anzeigte. Analysenreines V konnte durch dreimaliges Umkristallisieren aus THF/Hexan erhalten werden.

Spuren von Monosubstitutionsprodukt waren auch bei der Darstellung von VI zu beobachten. Beim Abkühlen einer Etherlösung des Gemisches auf -40°C fiel innerhalb einiger Tage reines VI aus, $(\eta^3\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_4\text{dppp}$ blieb in Lösung.

TABELLE I

¹H-NMR DER η³-ALLYL-KOMPLEXE I-IX

Lösungsmittel C₆D₆; interner Standard TMS = 0 ppm; Arbeitsfrequenz: 270 MHz; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dt = Doppeltriplett, n = neun Linien, td = Dreifachdublett, "q" = Dreifachdublett erscheint als scheinbares Quartett, dq = Doppelquartett, "t" = Doppelquartett, "t" = Doppelquartett erscheint als scheinbares Triplett

Verbindung	Chemische Verschiebungen (ppm)					Kopplungskonstanten (Hz)	
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	CH ₃	—CH ₂ —	
I	5.47 (n)	2.80 (dt)	2.37 (dq)			3.94 (t, J 9.1)	J ₁₂ 11.2; J _{P2} 4.9; J ₁₃ 6.6
II		2.72 (t)	2.70 (s)		2.11 (s)	3.97 (t, J 9.0)	J _{P2} 9.1
III	5.11 (td)	2.61 ("q")	2.51 (d)	2.29 (dq)	2.01 (d)	3.95 (t, J 9.0)	J ₁₃ = J ₁₄ 10.8; J ₁₂ 7.6; J _{P2} 8.0; J _{CH₃-4} 6.2
IV	4.93 (n)	2.70 (dt)	1.59 (d)			2.11 ^b	J ₁₂ 7.0; J _{P2} 4.3; J ₁₃ 10.6
V		2.54 (t)	1.95 (s)		2.11 (s)	2.16 ^b	J _{P2} 6.3
VI	4.67 ("q")	2.53 (dt) ^a	1.58 (d)	1.75 (dq)	1.92 (d)	2.10 ^b	J ₁₃ = J ₁₄ 10.7; J ₁₂ 7.6; J _{P2} 7.6; J _{CH₃-4} 5.9
IX ^c	4.64 ("q")	2.75 ("t")	1.96 (d)	2.40 (dq)	1.74 (d)	1.41 ^b , 1.51 ^b 1.80 ^b	J ₁₃ 10.9; J ₁₄ 10.0; J ₁₂ 6.1; J _{P2} 5.8; J _{CH₃-4} 6.2

^a Erscheint als scheinbares Quartett, ^b Zentrum einer breiten, unstrukturierter Resonanz, ^c VII und VIII konnten wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit nicht vermessen werden.

TABELLE 2

ZERSETZUNGSBEREICHE, AUSBEUTEN, ANALYSEN- UND IR-DATEN DER KOMPLEXE I-IX

Zerzungsbereich (°C)	Analysen gef. (ber.) (%)				Ausbeute (%)	$\nu(\text{CO})$ -Banden (in THF/Hexan, cm^{-1})	
	C	H	V	P			
I 93-96	66.05 (66.43)	5.03 (4.82)	8.79 (9.11)	10.95 (11.07)	28	1951m	1882m 1840vs
II 73-78	67.01 (66.93)	5.96 (5.05)	8.29 (8.89)	10.61 (10.79)	28	1952m	1887m 1837vs
III 112-118	67.08 (66.93)	6.22 (5.05)	8.83 (8.89)	10.52 (10.79)	53 ^b 63 ^c	1946m	1872m 1837vs
IV 75-80	67.67 (67.32)	6.10 (5.27)	8.46 (8.67)	10.22 (10.54)	27	1940m	1856m 1825vs
V 69-73	67.23 (67.77)	5.46 (5.48)	8.09 (8.47)	10.29 (10.30)	36	1941m	1861m 1820vs
VI 63-67	67.25 (67.77)	5.64 (5.48)	8.02 (8.47)	10.02 (10.30)	68 ^b 36 ^c	1935m	1850m 1823vs
VII ^a	66.75 (66.67)	5.32 (5.24)			57 ^d	2000m	1925m 1875vs ^e
VIII 48-53	67.35 (67.08)	5.40 (5.43)			49 ^d	1998m	1925m 1878vs ^e
IX 63-68	66.72 (67.08)	5.40 (5.43)			60 ^{b,d} 38 ^{c,d}	1998m	1920m 1895m 1871vs ^e

^a Pyrophor, nicht untersucht. ^b Allylhalogenid: Crotylchlorid. ^c Allylhalogenid: 3-Chlorbuten-1. ^d Bezogen auf $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{dppb}]$. ^e Vergl. [8].

Darstellung der Komplexe VII–IX

η^3 -Allyl[1,4-bis(diphenylphosphino)butan]tetracarbonyl-vanadium, (η^3 -C₃H₅)V(CO)₄dppb, (VII).

η^3 -2-Methyl-allyl[1,4-bis(diphenylphosphino)butan]tetracarbonyl-vanadium, (η^3 -2-CH₃C₃H₄)V(CO)₄dppb, (VIII).

η^3 -3-Methyl-allyl[1,4-bis(diphenylphosphino)butan]tetracarbonyl-vanadium, (η^3 -3-CH₃C₃H₄)V(CO)₄dppb, (IX).

Die für VII–IX gleiche Darstellungsmethode sei hier am Beispiel von IX beschrieben: 590 mg einer 1/1-Mischung von [Et₄N][V(CO)₄dppb] und [Et₄N][V(CO)₅dppb] werden in THF gelöst, auf –10° C abgekühlt, rasch mit 5 ml Crotlylchlorid versetzt und 30 min lang mit UV-Licht bestrahlt. Nach Filtrieren und Eindampfen der roten Reaktionslösung wird IX mit 70 ml Ether aufgenommen. Man filtriert erneut und dampft zur Trockene ein. Das Rohprodukt enthält eine grössere Menge dppb als Verunreinigung. Man versetzt mit Aceton und pipettiert die rote Lösung rasch ab. Dabei bleibt etwas dppb ungelöst zurück. Nach dem Eindampfen wird wiederum Aceton zugesetzt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Prozedur und einmaligem Umkristallisieren aus THF/Hexan ergibt sich analysenreines IX: 150 mg (0.23 mmol) = 60% Ausbeute bezogen auf [Et₄N][V(CO)₅dppb].

Alle Komplexe lösen sich sehr gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen, THF, CH₂Cl₂, CHCl₃ (Zersetzung), sehr gut (I, IX) bis gut in Aceton, gut bis mässig (IV) in Ether, gut (III, V, VI), mässig (II, VIII) oder wenig in gesättigten Kohlenwasserstoffen, mittelmässig (II, III, VI, VIII, IX) bis wenig in Alkoholen. Sie sind unlöslich in Wasser. In kristalliner Form sind I–VI einige Stunden luftstabil. VII ist pyrophor. VIII zersetzt sich nach einigen Minuten, IX nach ca. einer Stunde. In Lösung zersetzen sich VII und VIII innerhalb weniger Sekunden, die übrigen Verbindungen sind dagegen einige Minuten haltbar.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung durch Sachmittel.

Literatur

- 1 U. Franke und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) 355.
- 2 U. Franke und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 153 (1978) 39.
- 3 U. Franke und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) C19.
- 4 J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill und J.C. Smart, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 241.
- 5 G.M. Whitesides, J.F. Gaasch und E.R. Stedrowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5258.
- 6 Abstracts 165th National Meeting of the Amer. Chem. Soc., Dallas, Tex. 1973, No. INOR 150.
- 7 D. Rehder, L. Dahlenburg und I. Müller, *J. Organometal. Chem.*, 122 (1976) 53.
- 8 M. Schneider und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) 345.
- 9 T.G. Appleton, M.A. Bennet und J.B. Tomkins, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 439.
- 10 P.S. Braterman, R.J. Cross, L. Manojlovic-Muir, K.W. Muir und G.B. Young, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) C40.
- 11 B.J. Brisdon, *J. Organometal. Chem.*, 125 (1977) 225.
- 12 U. Franke, unveröffentlichte Ergebnisse.